

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3403621 A1

⑪ Aktenzeichen: P 34 03 621.0
⑫ Anmeldetag: 2. 2. 84
⑬ Offenlegungstag: 2. 8. 84

⑤ Int. Cl. 3:
C11C 1/00
C11D 13/00
C07C 51/41

DE 3403621 A1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1
02.02.83 US 463211 02.02.83 US 463213

⑦1 Anmelder:
National Distillers and Chemical Corp., New York,
N.Y., US

⑦4 Vertreter:
Grünecker, A., Dipl.-Ing.; Kinkeldey, H., Dipl.-Ing.
Dr.-Ing.; Stockmair, W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Ae.E. Cal
Tech; Schumann, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Jakob,
P., Dipl.-Ing.; Bezold, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Meister, W., Dipl.-Ing.; Hilgers, H., Dipl.-Ing.;
Meyer-Plath, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing., Pat.-Anw., 8000
München

⑦2 Erfinder:
Korte, Thomas J., Harrison, Ohio, US; Kinsman,
Donald V., Fort Thomas, Ky., US

⑤4 Verfahren zur Herstellung von Metallseifen

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung wasserunlöslicher Metallseifen von aliphatischen Monocarbonsäuren, wobei die Metallseifen eine wesentlich verbesserte Filtrierbarkeit aufweisen. Bei dem Verfahren wird eine kleine Menge einer polymeren Fettsäure, einer aliphatischen Dicarbonsäure, einer aus der Ozonisierung von Oleinsäure erhaltenen Nebenprodukt-Säure oder einer aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Polycarbonsäure oder ein Anhydrid hiervon, der aliphatischen Monocarbonsäure zugesetzt.

DE 3403621 A1

GRÜNECKER, KINKELDEY, STOCKMAIR & PARTNER

PATENTANWÄLTE
EUROPEAN PATENT ATTORNEYS

1

A. GRÜNECKER, Dipl. Ing.
 Dr. H. KINKELDEY, Dipl. Ing.
 Dr. W. STOCKMAIR, Dipl. Ing. & Techn.
 Dr. K. SCHUMANN, Dipl. Ing.
 P. H. JAKOB, Dipl. Ing.
 Dr. G. BEZOLD, Dipl. Chem.
 W. MEISTER, Dipl. Ing.
 H. HILGERS, Dipl. Ing.
 Dr. H. MEYER-PLATH, Dipl. Ing.

5 National Distillers and
 Chemical Corporation
 99 Park Avenue
 New York, New York
 V.St.A.

8000 MÜNCHEN 22
 MAXIMILIANSTRASSE 36

10

P 18 536-603/Wo
 2. Februar 1984

15 Verfahren zur Herstellung von Metallseifen
 =====

Patentansprüche

20

1. Verfahren zur Herstellung einer wasserunlöslichen Metallseife einer aliphatischen Monocarbonsäure oder einer Mischung aliphatischer Monocarbonsäuren mit etwa 5 bis 26 Kohlenstoffatomen nach dem Ausfällungsverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß man der aliphatischen Monocarbonsäure
- a) 1,25 bis 12 Gew.-% einer, aus der Polymerisation ungesättigter C₁₂₋₂₆-Monocarbonsäuren erhaltenen, polymeren Fettsäure oder
- b) 1,25 bis 12 Gew.-% einer C₁₁₋₂₄-aliphatischen Dicarbonsäure oder
- c) 3 bis 25 Gew.-% einer, durch die Ozonisierung von Oleinsäure erhaltenen Nebenprodukt-Säure oder
- d) 0,1 bis 10 Gew.-% mindestens einer der folgenden Polycarbonsäuren:

3403621

2

1

- (1) aliphatische Polycarbonsäuren mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen,
(2) Polyacrylsäure,
(3) cycloaliphatische Polycarbonsäuren mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen oder
(4) aromatische Polycarbonsäuren mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Anhydride dieser Säuren,

10

zusetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aliphatische Monocarbonsäure aus tierischen Fetten oder Ölen oder pflanzlichen Ölen stammt.

15

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserunlösliche Metallseife eine Seife von Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Aluminium, Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium oder Blei ist.

20

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die wasserunlösliche Metallseife Calciumstearat oder die Calciumseife einer Fettsäuremischung, die vorwiegend Stearinsäure enthält, ist.

25

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß (a) eine aus Oleinsäure, Linolsäure oder Mischungen hiervon stammende polymere Fettsäure ist und 65 % oder mehr C_{36} -Dimersäure enthält und wobei die polymere Fettsäure in einer Menge von 1,5 bis 7,5 %, bezogen auf den gesamten Säureeinsatz, eingesetzt wird.

35

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß (b) eine C_{11-18} -aliphatische

- 1 Dicarbonsäure ist, wobei die aliphatische Dicarbonsäure in einer Menge von 1,5 bis 7,5 %, bezogen auf den gesamten Säureeinsatz, eingesetzt wird.
- 5 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die aliphatische Dicarbonsäure Dodecandicarbonsäure oder Brassylsäure ist.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß (c) eine Nebenprodukt-Säure, enthaltend 10 bis 20 Gew.-% C_{11-14} -Dicarbonsäuren, ist und wobei die Nebenprodukt-Säure in einer Menge von 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den gesamten Säureeinsatz, eingesetzt wird.
- 15 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die aliphatische Polycarbonsäure (1) eine aliphatische Di-,Tri- oder Tetracarbonsäure, die cycloaliphatische Polycarbonsäure (3) eine
- 20 Di-,Tri- oder höhere Carbonsäure von Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan oder Cyclohexan ist, und die aromatische Polycarbonsäure (4) zwei oder drei ringsubstituierte Carboxylgruppen enthält.
- 25 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß (1) eine aliphatische Dicarbonsäure mit 6 bis 9 Kohlenstoffatomen, (3) eine cycloaliphatische Dicarbonsäure mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen und (4) eine
- 30 aromatische Di- oder Tricarbonsäure mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.
11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, *daß die Polycarbonsäure in einer Menge von 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf den
- 35 gesamten Säureeinsatz, vorliegt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Polycarbonsäure
- * dadurch gekennzeichnet,

3403621

4

1 Adipinsäure, Azelainsäure, Phthalsäure oder Trimellitsäure
ist.

5 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch
g e k e n n z e i c h n e t, daß die Polycarbonsäure Cyclo-
hexandicarbonsäure oder eine C₁₋₄-alkylsubstituierte Cyclo-
hexandicarbonsäure ist.

10

15

20

25

30

35

1

Beschreibung

5 Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung wasserunlöslicher Erdalkali- oder Schwermetallsalze von Fettsäuren nach dem Ausfällungsverfahren.

10 Erdalkali- und Schwermetallsalze aliphatischer Monocarbonsäuren, üblicherweise als Metallseifen bezeichnet, werden weit verbreitet in zahlreichen, kommerziellen Anwendungen eingesetzt. Beispielsweise werden sie als Hitze- und Lichtstabilisatoren und Gleitmittel für Kunststoffe, als Trocknungshilfsmittel in Anstrichfarben, als Egalisiermittel
15 für Glasuren und Lacke, als Gleitmittel bei der Metallverarbeitung, als Formfreisetzungsmittel für Kautschuk oder als Dispergier- und Suspendiermittel verwendet. Einzelheiten dieser und zahlreicher anderer Anwendungen werden in S.B. Elliott, in Kapitel 9, THE ALKALINE-EARTH AND
20 HEAVY METAL SOAPS, Reinhold Publishing Corp. (1946) beschrieben.

Metallseifen werden in kommerziellem Maßstab entweder nach dem Schmelzverfahren oder dem Verfahren durch doppelte
25 Umsetzung (Ausfällung) hergestellt. Beim Schmelzverfahren wird eine Fettsäure direkt mit einem geeigneten Metalloxid oder Metallhydroxid bei erhöhter Temperatur unter Entfernung von Wasser umgesetzt. Nachdem sämtliches Reaktionswasser entfernt ist, wird die geschmolzene Masse gekühlt und zer-
30 kleinert oder vermahlen, um die endgültige Metallseife zu erhalten. Die nach dem Schmelzverfahren erhaltenen Metallseifen sind dichte Pulver. Typische Verfahren zur Herstellung von Metallseifen durch das Schmelzverfahren sind in den
35 US-Patenten 3 803 188, 4 307 027 und 4 316 852 beschrieben.

Da das Schmelzverfahren für die Herstellung einiger Erdalkali- oder Schwermetallseifen nicht immer bestens geeignet ist,

3403621

e.6.

- 1 werden Metallseifen ebenso unter Anwendung des Ausfällungs-
bzw. Fällverfahrens hergestellt. Bei diesen Verfahren wird
zuerst das Alkalimetallsalz der Fettsäure durch Zugabe von
5 Alkalihydroxid zu einer Fettsäure hergestellt und danach
das lösliche Salz mit einer wässrigen Lösung des geeigneten
Erdalkali- oder Schwermetallsalzes umgesetzt. Die unlösliche
Erdalkali- oder Schwermetallseife fällt aus der Lösung aus
und wird durch Filtration gewonnen, worauf gewaschen und
10 getrocknet wird.
- Typische Verfahren zur Herstellung wasserunlöslicher Metall-
seifen sind in den US-Patenten 2 417 071, 2 447 064 und
2 945 051 beschrieben.
- 15 Aufgrund der feinen Teilchengröße der Metallseifenpräzipitate
ist das Fällverfahren mit einigen Nachteilen verbunden.
So können sich die Filter verstopfen, wodurch die zum
Filtrieren benötigte Zeit und die Notwendigkeit häufiger
Filterwechsel oder Reinigungen zunimmt. Ebenso ist das
20 Waschen des Präzipitats schwieriger. Dies führt oft zu
höheren Alkalimetallsalzgehalten als erwünscht, aufgrund
der unvollständigen Entfernung der löslichen Alkalimetall-
salze aus dem Präzipitat. Ein weiteres Problem besteht in
der starken Wasserzurückhaltung des Filterkuchens, wodurch
25 das Trocknen schwierig und teurer wird.
- Es wäre von großem Vorteil, wenn ein Verfahren zur Herstellung
von Metallseifen nach dem Fällverfahren, mit dem diese und
andere, typischerweise mit den bekannten Verfahren verbundene
30 Probleme, überwunden werden könnten, zur Verfügung stände.
Noch erstrebenswerter wäre es, wenn die bei einem solchen
Verfahren erhaltenen Metallseifen Produkte mit feiner Teil-
chengröße und guter Farbe darstellten.
- 35 Völlig unerwartet hat sich nun gezeigt, daß mit Hilfe des
erfindungsgemäßen, verbesserten Verfahrens zur Herstellung
von Erdalkali- und Schwermetallseifen aliphatischer Mono-
carbonsäuren nach dem Fällverfahren, die bislang mit der

3.7.

1 Gewinnung des Produktes verbundenen Probleme auf ein Minimum herabgesetzt werden können.

5 Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens werden bedeutend verbesserte Filtrationsgeschwindigkeiten erhalten. Somit werden eine erhöhte Durchgangsleistung und verringerte Produktionskosten verwirklicht. Als ein Ergebnis der Verbesserung hinsichtlich der Filtrierbarkeit der Metallseifen ist es möglich, die Produkte mit größerer Wirksamkeit zu
10 waschen, so daß wesentlich geringere Alkalimetallsalzgehalte in einfacherer Weise zu verwirklichen sind. Weiterhin hat sich gezeigt, daß die nach dem Filtrieren erhaltenen Metallseifen weniger Wasser enthalten. Dies erleichtert das Trocknen und ergibt eine wesentliche Verminderung hinsichtlich der Energieanforderung.
15

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer wasserunlöslichen Metallseife einer
20 aliphatischen Monocarbonsäure oder einer Mischung aliphatischer Monocarbonsäuren mit etwa 5 bis 26 Kohlenstoffatomen nach dem Fällverfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man der aliphatischen Monocarbonsäure 1,25 bis 12 Gew.-% einer aus der Polymerisation ungesättigter
25 C₁₂₋₂₆-Monocarbonsäuren erhaltenen, polymeren Fettsäure oder 1,25 bis 12 Gew.-% einer C₁₁₋₂₄-aliphatischen Dicarbonsäure oder 3 bis 25 Gew.-% einer durch die Ozonisierung von Oleinsäure erhaltenen Nebenprodukt-Säure oder 0,01 bis 10 Gew.-% mindestens einer der folgenden Polycarbonsäuren:
30 (1) aliphatische Polycarbonsäuren mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, (2) Polyacrylsäure, (3) cycloaliphatische Polycarbonsäuren mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen oder (4) aromatische Polycarbonsäuren mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen oder Anhydride dieser Säuren, zusetzt.

35 Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich zur Herstellung wasserunlöslicher Metallseifen von aliphatischen Monocarbonsäuren mit 5 bis 26 Kohlenstoffatomen, einschließlich

4-8-

10

15

20

35

- 1 säure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearin-
säure, Arachinsäure, Behensäure, Lignocerinsäure und dgl.
oder Mischungen hiervon. Weiterhin können neben der ge-
eigneten Herstellung von Metallseifen gesättigter Fett-
5 säuren ebenso ungesättigte Monocarbonsäuren, wie etwa
Oleinsäure, Linolsäure und dgl. gemäß dem erfindungsgemäßen
Verfahren ebenso in vorteilhafter Weise eingesetzt und in
geeignete Metallseifen überführt werden.
Ebenso können gesättigte oder ungesättigte, verzweigt-
10 oder geradkettige aliphatische Monocarbonsäuren, die aus
der synthetischen Herstellung, etwa durch Oxidationsver-
fahren, stammen, eingesetzt werden. Metallseifen von
Hydroxy-substituierten aliphatischen Monocarbonsäuren,
etwa 12-Hydroxystearinsäure und Ricinolsäure, können
15 ebenso mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens in vor-
teilhafter Weise hergestellt werden.

- Handelsübliche Fettsäuren, die aus tierischen Fetten oder
Ölen oder Pflanzenölen stammen, werden herkömmlicherweise
20 zur Herstellung von Metallseifen verwendet. Diese handels-
üblichen Fettsäuren werden durch Spaltung und Fraktionierung
natürlicher Fette und Öle erhalten und sind gewöhnlicher-
weise Mischungen von aliphatischen Monocarbonsäuren, wobei
die überwiegenden Säuren etwa 12 bis 18 Kohlenstoffatome
25 enthalten. Die Säuren können sowohl gesättigte als auch
ungesättigte Säuren umfassen. Geeignete handelsübliche
Fettsäureprodukte dieser Art stammen von Talg, Schweinefett,
Fischöl, Spermöl, Kokosfett, Palmöl, Palmkernfett, Erdnußöl,
Rüböl, Baumwollsaatöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Leinöl und
30 dgl.. Ebenso geeignet sind hydrierte Arten hiervon, bei-
spielsweise hydrierte Talgfettsäuren und dgl..

3403621

6.10.

1 Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere
zur Herstellung von Metallstearaten oder Metallseifen von
Fettsäuremischungen, die vorwiegend Stearinsäure enthalten.
5 Wasserunlösliche Seifen von Stearinsäure, beispielsweise
Calciumstearat, haben zahlreiche Anwendungen in der
Industrie, so daß ein verbessertes Verfahren zu deren
Herstellung sehr erwünscht ist, insbesondere dann, wenn
die nach einem solchen Verfahren hergestellten Metall-
10 stearate eine feine Teilchengröße und ausgezeichnete
Weiße besitzen.

Die hierin beschriebenen, der Monocarbonsäure zuzusetzenden
Säuren können vor der Umsetzung, d.h. vor der Bildung des
15 wasserlöslichen Alkalimetallsalzes, oder nach der Bildung
des wasserlöslichen Alkalimetallsalzes, zugesetzt werden,
wobei ein Alkalimetallsalz jeder dieser Säuren zugegeben
werden kann.

20 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden den oben
genannten aliphatischen Monocarbonsäuren von 0,1 bis zu
etwa 10 Gew.-% einer Polycarbonsäure eingearbeitet, wobei
bei einer bevorzugteren Ausführungsform der Erfindung
die Di- oder höheren Polycarbonsäuren 0,25 bis 5 Gew.-%
25 des gesamten Säureeinsatzes ausmachen. Für das erfindungs-
gemäße Verfahren geeignete Polycarbonsäuren umfassen
aliphatische Carbonsäuren, cycloaliphatische Carbonsäuren
und aromatische Carbonsäuren.

30 Verwendbare aliphatische Carbonsäuren umfassen Di-, Tri-
oder Tetracarbonsäuren mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen.
Ebenso können in vorteilhafter Weise höhere Polycarbon-
säuren, wie etwa Polyacrylsäure, eingesetzt werden.
Typische Beispiele aliphatischer Carbonsäuren sind
35 Oxalsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure,
Glutarsäure, Apidinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure,
Azelaensäure, Sebacinsäure, Zitronensäure, Butan-
tetracarbonsäure und dgl..

7.11.

1

Aliphatische Dicarbonsäuren mit 6 bis 9 Kohlenstoffatomen sind für das erfindungsgemäße Verfahren besonders geeignet.

5

Geeignete cycloaliphatische Carbonsäuren enthalten etwa 5 bis 20 Kohlenstoffatome und umfassen Di-, Tri- oder höhere Polycarbonsäuren von Cyclopropan, Cyclobutan, Cyclopentan und Cyclohexan, welche einen oder mehrere Alkylsubstituenten am Ring aufweisen können. Die Alkylsubstituenten können 1 bis 8 Kohlenstoffatome besitzen, enthalten jedoch im allgemeinen 1 bis 4 Kohlenstoffatome. Bevorzugte cycloaliphatische Carbonsäuren für das erfindungsgemäße Verfahren enthalten 7 bis 12 Kohlenstoffatome.

10

15

Cyclohexandicarbonsäure und C₁₋₄-alkylsubstituierte Cyclohexandicarbonsäuren sind besonders geeignet.

20

Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete aromatische Carbonsäuren enthalten 8 bis 20 Kohlenstoffatome und weisen zwei oder drei Carboxylgruppen am Ring auf. Der Ring kann ebenso mit einer oder mehreren C₁₋₄-Alkylgruppen substituiert sein. Aromatische Di- und Tricarbonsäuren mit 8 bis 12 Kohlenstoffatomen sind besonders geeignet, beispielsweise Phthalsäure und Trimellitsäure.

25

30

Wenn das Anhydrid irgendeiner der oben genannten Polycarbonsäuren verfügbar ist, so sei darauf hingewiesen, daß dieses beim erfindungsgemäßen Verfahren an Stelle der Säure eingesetzt werden kann, wobei vergleichbar verbesserte Ergebnisse erhalten werden.

35

Die Einarbeitung von etwa 1,25 bis zu etwa 12 Gew.-% einer polymeren Fettsäure oder C₁₁₋₂₄-aliphatischen Dicarbonsäure zu den oben definierten aliphatischen Monocarbonsäuren wird vom erfindungsgemäßen Verfahren ebenso umfaßt. Die polymere Fettsäure oder Dicarbonsäure kann vor der Umsetzung mit der aliphatischen Monocarbonsäure, d.h. vor Bildung der wasserlöslichen Alkalimetallseife oder nach Bildung der wasser-

3403621

* 12 *

- 1 löslichen Alkalimetallseife, vereinigt werden, wobei eine Alkalimetallseife einer polymeren Fettsäure oder aliphatischen Dicarbonsäure zugesetzt werden kann.
- 5 Mischungen von aliphatischen Dicarbonsäuren können mit Vorteil beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden, wobei bei einer Ausführungsform der Erfindung Nebenprodukt-Säuren, die aus der Ozonisierung von Oleinsäure erhalten werden und typischerweise 10 bis 20 % C_{11-14} -
- 10 aliphatische Dicarbonsäuren enthalten, eingesetzt werden.

Besonders vorteilhafte Ergebnisse werden beim erfindungsgemäßen Verfahren erhalten, wenn die aliphatischen Dicarbonsäuren und/oder polymere Fettsäure in einer Menge

15 von 1,5 bis 7,5 %, bezogen auf den gesamten Säureeinsatz, verwendet werden.

Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete polymere Fettsäuren, werden aus der Polymerisation ungesättigter

20 C_{12-26} -Monocarbonsäuren, wie etwa beispielsweise Oleinsäure, Linolsäure, Rizinolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure und Mischungen hiervon, nach irgendeinem der eingeführten und bekannten Verfahren erhalten. Beispielsweise können die polymeren Fettsäuren unter Verwendung be-

25 handelter oder unbehandelter Tonkatalysatoren oder Säurekatalysatoren, wie etwa HF , BF_3 , $AlCl_3$, $SnCl_3$ oder thermische Polymerisation nach dem in der US-PS 2 482 761 beschriebenen Verfahren, erhalten werden. Nach solchen

30 Verfahren erhaltene Säuren werden allgemein als polymere Fettsäuren oder Polymersäuren, insbesondere als Dimersäure, Trimersäure und dgl., in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades, bezeichnet. Zur Anwendung beim erfindungsgemäßen Verfahren enthält die polymere Fettsäure typischerweise

35 50 % oder mehr Dimersäure.

Polymere Fettsäuren, die 65 % oder mehr C_{36} -Dimersäure enthalten und durch Polymerisation von Oleinsäure, Linolsäure oder Mischungen hiervon, beispielsweise Tallöl-

3403621

9.13.

1 Fettsäuren, erhalten werden, sind besonders vorteilhaft.
Solche Produkte sind im Handel erhältlich und werden unter
dem Warennamen "EMPOL" verkauft. Falls erwünscht, können
die polymeren Fettsäuren vor der Verwendung hydriert werden.

5

Aliphatische Dicarbonsäuren, die beim erfindungsgemäßen
Verfahren eingesetzt werden können, enthalten 11 bis etwa
24 Kohlenstoffatome. Typische Beispiele aliphatischer
Dicarbonsäuren umfassen Undecandicarbonsäure, Dodecan-
10 dicarbonsäure, Tridecandicarbonsäure (Brassylsäure),
Tetradecandicarbonsäure, Hexadecandicarbonsäure (Thapsin-
säure), Octadecandicarbonsäure, Eicosandicarbonsäure,
Heneicosandicarbonsäure, Docosandicarbonsäure und dgl..
Aliphatische Dicarbonsäuren mit 1 bis 18 Kohlenstoff-
15 atomen sind für das erfindungsgemäße Verfahren besonders
geeignet. Ebenso können Mischungen aliphatischer Dicarbon-
säuren innerhalb des oben genannten Bereiches bezüglich
der Kohlenstoffanzahl, eingesetzt werden.

20

Zusätzlich zu den oben genannten polymeren Fettsäuren
und aliphatischen Dicarbonsäuren, können ebenso Anhydride
dieser Säuren eingesetzt werden, welche vergleichbare
verbesserte Ergebnisse ergeben.

25

Bei einer anderen Ausführungsform der Erfindung werden
Nebenprodukt-Säuren, die aus der Herstellung von Pelargon-
und Azelainsäure durch Ozonisierung von Oleinsäure erhalten
werden, eingesetzt. Solch ein Ozonisierungsverfahren ist
30 in der US-PS 2 813 113 beschrieben. Wie bei diesem Ver-
fahren beschrieben, setzt sich das aus der Ozonisierung/
Oxidation erhaltene Rohprodukt hauptsächlich aus Pelargon-
säure und Azelainsäure zusammen. Jedoch liegen ebenso andere
gesättigte Monocarbonsäuren und Dicarbonsäuren aufgrund von
Verunreinigungen der eingesetzten Oleinsäure vor. Nach Ab-
35 trennung der Pelargon- und Azelainsäure durch Destillation
wird die Azelainsäure mit heißem Wasser extrahiert. Die Öl-
schicht, die eine Mischung aus wasserunlöslichen C₆₋₁₈-

3403621

10.14.

- 1 Monocarbonsäuren (80 bis 90 %) und C₁₁₋₁₄-Dicarbonsäuren
(10 bis 20 %) enthält, die sog. Nebenprodukt- oder Abfall-
6 säuren, werden in vorteilhafter Weise beim erfindungsge-
mäßigen Verfahren eingesetzt. In Abhängigkeit der Wirksam-
keit der Extraktion, kann die Nebenprodukt-Säure ebenso
bis zu einigen Prozenten Azelainsäure enthalten. Die
Nebenprodukt-Säure kann als solche verwendet oder vor der
Verwendung destilliert und/oder hydriert werden. Wird eine
10 aus dem Ozonisierungsverfahren von Oleinsäure erhaltene
Nebenprodukt-Säure beim erfindungsgemäßen Verfahren ein-
gesetzt, so werden etwa 3 bis 25 %, vorzugsweise 5 bis
20 %, eingesetzt, um verbesserte Filtrierbarkeit und die
anderen damit verbundenen Vorteile zu erhalten.
- 15 Bei Anwendung der oben genannten polymeren Fettsäuren,
Polycarbonsäuren, aliphatischen Dicarbonsäuren oder Neben-
produkt-Säuren, wird das erfindungsgemäße Verfahren gemäß
herkömmlichen Methoden zur Herstellung von Metallseifen
20 durch das Doppelumsetzungs-(Ausfällung-)verfahren durch-
geführt. Solche Verfahren sind ausführlich im Stand der
Technik beschrieben; lediglich zur Veranschaulichung kann
auf Kapitel 5 von S.B. Elliot, THE ALKALINE-EARTH AND
HEAVY METAL SOAPS, Reinhold Publishing Corporation (1946)*,
25 worin das Ausfällungsverfahren und verschiedene darin an-
gewandte Stufen im einzelnen beschrieben sind. In ähnlicher
Weise geben M.L: Kastens et al in INDUSTRIAL AND ENGINEERING
CHEMISTRY, Band 41, Nr. 10, Seiten 2084 und 2085, eine
detaillierte Beschreibung der Herstellung einer Metallseife
30 durch das Ausfällungsverfahren.

Im allgemeinen umfaßt das Verfahren zuerst die Bildung
des wasserlöslichen Salzes der aliphatischen Monocarbon-
säure, zu der die festgelegte Menge der Polycarbonsäure,
35 polymeren Fettsäure, aliphatischen Dicarbonsäure oder Neben-
produkt-Säure gegeben wurde. Dies wird gewöhnlicherweise
durch Auflösen oder Dispergieren der Säuren in einer aus-
reichenden Menge Wasser unter Erwärmen bei etwa 40 bis 95°C,
* verwiesen werden

3403621

15

11

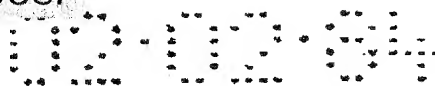
1 vorzugsweise 50 bis 85°C, unter Rühren, bewerkstelligt.
Eine wässrige Lösung von Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid,
kalzinierter Soda oder dgl. wird dann unter Aufrechter-
haltung der Temperatur langsam zugegeben. Gewöhnlicher-
5 weise wird ein geringer Überschuß des Alkali, im allge-
meinen 2 bis 5 Mol-%, bezogen auf die Säurezahl der kom-
binierten Säuren, zugegeben. Falls erwünscht, kann die
wasserlösliche Seife durch Zugabe der Säure zu der Base
erhalten werden.

10

Wenn die Bildung der löslichen Alkalimetallseife voll-
ständig ist, wird eine wässrige Lösung eines Erdalkali-
oder Schwermetallsalzes zugegeben, um die Metallseife auszu-
fällen. Die Erdalkali- und Schwermetallseifen sind in
15 Wasser unlöslich und fallen als feine Teilchen aus, wobei
die Lösung ein milchiges Aussehen erhält. So wie die Aus-
fällung fortschreitet, können die Teilchen sich zusammen-
ballen, in Abhängigkeit der angewandten Bedingungen, d.h.
Zugabegeschwindigkeit, Geschwindigkeit und Länge des
20 Rührens sowie Temperatur. Ein Überschuß, im allgemeinen
von etwa 5 bis etwa 15 Mol-% des Erdalkali- oder Schwer-
metallsalzes wird allgemein angewandt, um eine vollständige
Bildung der unlöslichen Seifen sicherzustellen. Es können
Erdalkali- und Schwermetallsalze, die in Wasser löslich
25 sind und wasserunlösliche Seifen der Fettsäuren bilden,
eingesetzt werden. Diese Salze sind im allgemeinen solche
von Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Aluminium,
Eisen, Kobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium oder Blei.
Im allgemeinen werden Chloride oder Sulfate dieser Metalle
30 verwendet. Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders
geeignet für die Herstellung von Magnesium-, Calcium-,
Zink- und Aluminiumseifen, da Seifen dieser Metalle bis-
her bei der Filtration Probleme ergaben. Die Erdalkali-
und Schwermetallseifen können ebenso durch Zugabe der
35 Alkalimetallseifenlösung zu einer Lösung des Erdalkali-
oder Schwermetallsalzes ausgefällt werden.

3403621 .16.

12



1 Nachdem die Ausfällung bzw. der Niederschlag ausreichend
digeriert wurde, wird die Metallseife gewonnen und einige
Male gewaschen, um restliche, wasserlösliche Alkalimetall-
5 salze zu entfernen. Die Metallseife wird dann getrocknet,
typischerweise bis zu einem Wassergehalt von weniger als
etwa 2,5 Gew.-%. Jedoch können höhere Feuchtigkeitsgehalte
toleriert werden, in Abhängigkeit der Endanwendung der
Metallseife. Die Trocknung kann bei Raumtemperatur vorge-
10 nommen werden oder, wie es eher üblich ist, wird die
Metallseife bei einer erhöhten Temperatur erhitzt. Tem-
peraturen bis zu etwa 150°C können angewandt werden, wenn
Produkte mit sehr geringem Feuchtigkeitsgehalt erwünscht
sind.

15 Zwar wurde das obige Verfahren als diskontinuierliche
Arbeitsweise beschrieben, es ist jedoch ebenso möglich,
das erfindungsgemäße Verfahren durch geeignete Abänderung
der Betriebsführungen und Verfahrensvorrichtungen im
20 kontinuierlichen Betrieb durchzuführen.

Die folgenden Beispiele erläutern das erfindungsgemäße
Verfahren. Soweit nichts anderes angegeben, beziehen sich
alle Teile und Prozentsätze in den Beispielen auf das
25 Gewicht.

Beispiel 1

30 Eine Calciumseife einer handelsüblichen Stearinsäure wurde
gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt. Für die
Umsetzung wurde 66,67 g EMERSOL® 132 USP Lily-Stearinsäure,
enthaltend 1,5 Gew.-% Dodecandicarbonsäure in ein Reaktions-
gefäß mit 1500 g Wasser eingebracht. Die Mischung wurde auf
70°C erwärmt und mit einem dreiblättrigen Schaufelrührer bei
35 400 bis 450 U/min. gerührt. Die Temperatur und das Rühren
wurden während der ganzen Umsetzung aufrechterhalten. Ein
molarer Überschuß von 3 % Natriumhydroxid (10,82 g) gelöst
in 50 g destilliertem Wasser, wurden dann zugegeben und

3403621

17

13

1 nachdem die Lösung klar wurde, eine Lösung von Calcium-
chlorid (15,67 g CaCl_2 in 150 g destilliertem Wasser;
molarer Überschuß von 10 % an CaCl_2) zugegeben.
5 Die Zugabe erfolgte durch Eingießen der Calciumchlorid-
lösung an der Seite des Reaktionsgefäßes über einen Zeit-
raum von 30 Sekunden. Nach vollständiger Zugabe wurde die
Mischung genau 1 Minute gerührt. Am Ende der Mischzeit
wurde der Rührer abgestellt und die Mischung sofort durch
10 einen mit Doppelfilterpapier (Fisher Coarse) belegten
Filtertrichter unter einem Vakuum von 0,88 bar (26 inches Hg)
filtriert. Innerhalb 110 Sekunden war die Calciumseife
vollständig filtriert. Die Filtrationszeit wurde gemessen
vom Zeitpunkt der ersten Berührung mit dem Filterpapier
15 bis die ersten Risse im Filterkuchen auftraten oder der
Kuchen begann sich von den Wänden des Filtertrichters
abzuziehen. Ähnliche Filtrationsgeschwindigkeiten werden
erhalten, wenn Brassylsäure oder Thapsinsäure anstelle
der Dodecandicarbonsäure bei der obigen Umsetzung einge-
20 setzt wurden.

Beispiel 2

Zu Vergleichszwecken wurde der obige Versuch wiederholt,
25 mit der Ausnahme, daß die Dodecandicarbonsäure weggelassen
wurde. Für dieses Vergleichsbeispiel wurden 66,67 g
handelsübliche Stearinsäure mit 1500 g destilliertem
Wasser vermischt. Die Temperatur, Rührung und die Rühr-
zeiten waren die gleichen wie in Beispiel 1 und die
30 Natriumhydroxid- und Calciumchloridlösung wurden unter
Verwendung der gleichen Menge an destilliertem Wasser
hergestellt und so berechnet, daß ein molarer Überschuß
von Natriumhydroxid von 3 % und ein molarer Überschuß
von Calciumchlorid von 10 % vorlag. Mehr als 1000 Sekunden
35 waren erforderlich, um die Filtration der bei diesem Ver-
such erhaltenen Calciumseife zu vervollständigen.

3403621

~~14~~
18.Beispiel 3

Gemäß dem in Beispiel 1 beschriebenen Vorgehen wurde eine Calciumseife von Stearinsäure hergestellt, unter Verwendung einer handelsüblichen Stearinsäure, zu welcher 5 Gew.-% einer handelsüblichen polymeren Fettsäure zugegeben wurden. Die handelsübliche polymere Fettsäure (EMPOL[®] 1016) enthielt 87 % zweibasische C₃₆-Säure. Mit der durch diese Umsetzung hergestellten Calciumseife wurde eine Filtrationszeit von 165 Sekunden erhalten. Vergleichbare Filtrationszeiten werden bei Austausch durch EMPOL[®] 1022 Dimersäure (75 % zweibasische C₃₆-Säure) beim obigen Versuch erhalten.

Beispiel 4

Unter Anwendung des in Beispiel 1 beschriebenen Vorgehens wurde eine Calciumseife von Stearinsäure hergestellt, wobei eine handelsübliche Stearinsäure eingesetzt wurde, zu der 15 % eines gemischten Säureprodukts, das als Nebenprodukt bei der Herstellung von Pelargonsäure und Azelainsäure durch Ozonisierung von Oleinsäure erhalten wurde. Die Nebenprodukt-Säure enthielt ungefähr 7 % Pelargonsäure, 2 % Azealinsäure und 12 % C₁₁, C₁₂ und C₁₄ dibasische Säuren, wobei der Rest der Zusammensetzung aus C₆, C₇, C₈, C₁₀, C₁₂, C₁₃, C₁₄, C₁₅, C₁₆, C₁₇ und C₁₈-Monocarbonsäuren bestand.

Bei der unter Verwendung der oben beschriebenen Nebenprodukt-Säuren erhaltenen Calciumseife wurde eine Filtrationszeit von 40 Sekunden benötigt. Bei Wiederholung des Versuchs unter Anwendung einer Mischgeschwindigkeit von 950 bis 1000 U/min., wurde eine Filtrationszeit von 50 Sekunden erhalten.

3403621

15.19.

1 Beispiele 5 bis 8

5 Um die Möglichkeit zu demonstrieren, das Verhältnis der Stearinsäure und Nebenprodukt-Säuren zu variieren, wurde eine Reihe von Versuchen gemäß dem Vorgehen des Beispiels 1 ausgeführt, mit Ausnahme daß die Mischzeit nach Zugabe der Calciumchloridlösung 2 Minuten betrug. Die eingesetzten Säuremischungen und dabei erhaltenen Ergebnisse für die
10 verschiedenen Umsetzungen waren wie folgt:

	<u>Beispiel</u>	<u>Säuremischung</u>	<u>Filtrations- zeit (sek.)</u>
15	5	97 % Stearinsäure/3 % Nebenprodukt-Säure	180
	6	95 % " / 5 % "	145
20	7	90 % " / 10 % "	45
	8	75 % " / 25 % "	40

25 Beispiel 9

30 Um die Vielseitigkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens und die Möglichkeit der Herstellung von Calciumseifen anderer aliphatischer Monocarbonsäuren, insbesondere gemischter Fettsäuren tierischen Ursprungs, zu zeigen, wurde folgender Versuch ausgeführt.

Es wurde eine gemischte Fettsäure verwendet, die sich aus 3 % Myristinsäure, 0,5 % Pentadecansäure, 27,5 % Palmitinsäure, 2 % Margarinsäure, 2 % Oleinsäure und 65 % Stearinsäure zusammensetzte. 15 Gew.-% der Nebenprodukt-Säure aus
35 Beispiel 4 wurden mit der gemischten Fettsäure vermischt und analog dem Vorgehen in Beispiel 1 die Calciumseife hergestellt. Die Reaktionsmischung wurde nach Zugabe der

3403621

46.20.

1 Calciumchloridlösung 2 Minuten gerührt. Die resultierende
Calciumseife erforderte eine Filtrationszeit von 40 Se-
kunden. Eine Analyse des Filterkuchens zeigte, daß der
Kuchen 26,4 % Feststoffe enthielt. Nach Waschen des Kuchens
5 mit 1500 g Wasser betrug der Chloridgehalt des Kuchens
13 ppm. Eine in gleicher Weise aus der gleichen gemischten
Fettsäure, jedoch ohne Zugabe der Nebenprodukt-Säure her-
gestellte Calciumseife erforderte eine Filtrationszeit
von 130 Sekunden, wobei der resultierende Filterkuchen nur
10 20 % Feststoffe enthielt. Nach Waschen mit 1500 g Wasser
enthielt der Kuchen 240 ppm Chlorid. Da die unter Ver-
wendung der Nebenprodukt-Säuren erhaltenen Filterkuchen
weniger Wasser zurückhielten als die in Abwesenheit von
Nebenprodukt-Säuren hergestellten Filterkuchen, könnte
15 eine entsprechende Abnahme des Gehaltes an wasserlöslichen
Salzen in dem aus den gemischten Fettsäuren unter Zugabe
von Nebenprodukt-Säure hergestellten Produkt erwartet wer-
den.
Überraschenderweise hat sich jedoch gezeigt, daß der
20 Chloridgehalt der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren
hergestellten Calciumseife wesentlich geringer war, als
es vorherzusehen war, lediglich basierend auf einer Her-
absetzung des Wassergehaltes. Es scheint daher, daß die
bei diesen Umsetzungen verwendeten oder gebildeten wasser-
25 löslichen Salze eine herabgesetzte Affinität zu den nach
dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten wasserun-
löslichen Metallseifen besitzen, möglicherweise aufgrund
einer Änderung in der Kristallstruktur der wasserunlöslichen
Seife.

Beispiel 10

35 Ähnliche Ergebnisse wurden bei Wiederholung des Beispiels 9
unter Verwendung einer hierzu verschiedenen gemischten
Fettsäure erhalten. Die für diesen Versuch verwendete ge-
mischte Fettsäure enthielt 3,5 % Myristinsäure, 0,5 %
Pentadecansäure, 49,5 % Palmitinsäure, 1,5 % Margarinsäure

3403621

47. 21.

1 und 45 % Stearinsäure. Die aus der gemischten Fettsäure
mit 15 % zugesetzter Nebenprodukt-Säure erhaltene Calcium-
seife erforderte eine Filtrationszeit von 40 Sekunden und
eine Analyse des resultierenden Filterkuchens ergab einen
5 Feststoffgehalt von 25,2 % in feuchtem Kuchen. Nach Waschen
des Kuchens mit 1500 g Wasser, betrug der Chloridgehalt
des Kuchens 31 ppm. Die aus der gemischten Fettsäure ohne
Verwendung der Nebenprodukt-Säure erhaltene Calciumseife
erforderte eine Filtrationszeit von 150 Sekunden und ergab
10 einen Feststoffgehalt von 18,9 % im Filterkuchen. Nach
Waschen mit 1500 g Wasser besaß der Kuchen einen Chlorid-
gehalt von 102 ppm.

15 Beispiel 11

Um weiterhin die Vielseitigkeit des erfindungsgemäßen
Verfahrens und die Möglichkeit zur Herstellung von Seifen
anderer Metalle zu zeigen, wurde die Zinkseife von
20 EMERSOL[®] 132 USP Lily-Stearinsäure hergestellt. Für die
Umsetzung wurden 66,67 g der Stearinsäure, enthaltend
15 % Nebenprodukt-Säure, zu 1500 g destilliertem Wasser
gegeben und unter Rühren mit einem dreiblättrigen Schaufel-
rührer bei 400 bis 450 U/min. bei 70°C erhitzt. Danach
25 wurde ein molarer Überschuß von 3 % Natriumhydroxid, gelöst
in 50 g destilliertem Wasser, zugegeben, wobei die Tem-
peratur und das Rühren aufrechterhalten wurden. Nachdem
die Mischung klar wurde, wurde eine Lösung von Zinkchlorid
(18,50 g ZnCl_2 in 150 g destilliertem Wasser; 10 % molarer
30 Überschuß ZnCl_2) an der Seite des Reaktionsbehälters während
einer Zeit von 30 Sekunden eingegossen. Danach wurde die
Mischung genau 1 Minute bei 70°C gerührt und filtriert.
Innerhalb 25 Sekunden war die Zinkseife vollständig
filtriert. Eine in gleicher Weise hergestellte Zinkseife,
35 jedoch ohne Zusatz von Nebenprodukt-Säure, erforderte für
das Filtrieren 45 Sekunden.

3403621

+8 22.

1 Beispiel 12

Eine Magnesiumseife einer handelsüblichen Stearinsäure wurde in herkömmlicher Weise hergestellt. Zu der Stearinsäure wurden 15 % Nebenprodukt-Säure gegeben und 66,67 g der resultierenden Mischung mit 1500 g destilliertem Wasser unter Erwärmen (70°C) und Rühren (400 bis 450 U/min.) vermischt. Die wasserlösliche Natriumseife wurde durch Zugabe einer durch Auflösen von 10,68 g Natriumhydroxid in 50 g destilliertem Wasser (3 % molarer Überschuß NaOH) erhaltenen Lösung hergestellt. Um die unlösliche Magnesiumseife auszufällen, wurde eine Lösung aus 28,57 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ in 150 g destilliertem Wasser (10 % molarer Überschuß $MgCl_2$) zugesetzt und die Mischung vor dem Filtrieren 1 Minute gerührt. Die Filtrationszeit der so erhaltenen Magnesiumseife betrug 40 Sekunden. Eine in gleicher Weise hergestellte Magnesiumseife jedoch ohne Zugabe der Nebenprodukt-Säure, erforderte eine Filtrationszeit von 500 Sekunden.

20 Beispiel 13

Nach dem erfindungsgemäßen Ausfällungsverfahren wurde die Calciumseife einer handelsüblichen Stearinsäure hergestellt. Für die Umsetzung wurden 66,67 g EMERSOL[®] 132 USP Lily-Stearinsäure, enthaltend 0,1 % Azelainsäure, in einen Behälter, der 1500 g destilliertes Wasser enthielt, eingegeben. Die Mischung wurde unter Rühren mit einem dreiblättrigen Schaufelrührer bei 400 bis 450 U/min. auf 70°C erhitzt. Die Temperatur und das Rühren wurden während der gesamten Umsetzung aufrechterhalten. 3 % molarer Überschuß Natriumhydroxid (10,36 g) wurden dann in 50 g destilliertem Wasser gelöst und der Mischung zugegeben. Nachdem die Lösung klar wurde, wurde eine Lösung von Calciumchlorid (15,14 g $CaCl_2$ in 150 g destilliertem Wasser; 10 % molarer Überschuß $CaCl_2$) zugegeben. Die Zugabe erfolgte durch Eingießen an der Seite des Behälters über einen Zeitraum von 30 Sekunden. Nach voll-

1 ständiger Zugabe wurde die Mischung genau 1 Minute gerührt,
während die Temperatur der Lösung bei 70°C gehalten wurde.
Nach vollständiger Mischzeit wurde der Rührer abgestellt
5 und die Reaktionsmischung sofort durch einen mit Doppel-
filterpapier (Fisher Coarse) belegten, 15 cm Filtertrichter
unter einem Vakuum von 0,88 bar (26 inches Hg) filtriert.
Die Calciumseife wurde innerhalb 160 Sekunden vollständig
filtriert. Die Filtrationszeit wurde gemessen ab der Zeit
10 der ersten Berührung mit dem Filterpapier bis die ersten
Risse im Filterkuchen auftraten oder bis der Kuchen begann,
sich von den Wänden des Filtertrichters abziehen.

15 Zu Vergleichszwecken wurde der Versuch wiederholt, wobei
jedoch keine Azelainsäure verwendet wurde. Für diese Um-
setzung wurden 66,67 g des handelsüblichen Stearinsäure-
produkts in 1500 g destilliertem Wasser gelöst. Temperatur
und Rühren waren wie beim vorangehenden Versuch. Die
20 Natriumhydroxid- und Calciumchloridlösung wurden ebenfalls
unter Verwendung der gleichen Mengen an destilliertem Was-
ser hergestellt und so berechnet, daß 3 % molarer Überschuß
Natriumhydroxid bzw. 10 % molarer Überschuß Calciumchlorid
vorlagen. Zur Filtration der Calciumseife waren 1000 Se-
kunden erforderlich. Aus diesem Vergleich ist ersichtlich,
25 daß durch Zugabe von nur 0,1 % Azelainsäure zu der Fett-
säure die Filtrationsgeschwindigkeit über das 5-fache er-
höht wurde.

Beispiel 14

30 Beispiel 13 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, daß die
Menge an Azelainsäure erhöht und die Mischzeit variiert
wurde. Für diese Umsetzung enthielt die Stearinsäure 2 %
Azelainsäure und die Mischung wurde nach Zugabe der
35 Calciumchloridlösung 2 Minuten gerührt. Es wurde eine
Filtrationszeit von 25 Sekunden erhalten. Bei Wiederholung
des Versuchs unter Weglassen der Azelainsäure wurde eine
Filtrationszeit von 275 Sekunden erhalten. Die aus beiden

3403621

~~20~~ 24.

1 Versuchen erhaltenen Calciumseifen wurden insgesamt
350 Sekunden filtriert und die resultierenden Filterkuchen
hinsichtlich ihrer Feststoff- und Chloridgehalte unter-
sucht. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herge-
5 stellte Calciumseife enthielt 32,9 % Feststoffe und 2,83 %
Chlorid, wohingegen die in Abwesenheit der Azelainsäure
hergestellte Calciumseife 18,7 % Feststoffe und 6,85 %
Chlorid enthielt. Da die aus Stearinsäure mit zugesetzter
10 Azelainsäure erhaltenen Filterkuchen weniger Wasser zu-
rückhielten als die in Abwesenheit von Azelainsäure herge-
stellten Filterkuchen, könnte eine entsprechende Abnahme
des Gehaltes an wasserlöslichen Salzen in den aus der
Stearinsäure mit zugesetzter Azelainsäure hergestellten
15 Kuchen erwartet werden. Überraschenderweise hat sich
jedoch gezeigt, daß die Chloridgehalte der nach dem er-
findungsgemäßen Verfahren hergestellten Filterkuchen,
d.h. mit zugesetzter Dicarbonsäure, wesentlich geringer
waren, als es zu erwarten war, lediglich aufgrund einer
20 Herabsetzung des Wassergehaltes. Es scheint daher, daß
die bei diesen Umsetzungen verwendeten oder gebildeten
wasserlöslichen Salze eine verringerte Affinität für die
nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten wasser-
unlöslichen Metallseifen besitzen, möglicherweise aufgrund
25 einer Änderung in der Kristallstruktur der wasserunlöslichen
Seifen.

Beispiel 15

30 Gemäß dem Vorgehen des Beispiels 13 wurde eine Calcium-
seife aus handelsüblicher Stearinsäure hergestellt. Die
Umsetzung war mit der aus Beispiel 13 identisch, ausge-
nommen daß 2 % Adipinsäure der Stearinsäure zugesetzt
wurden und die Mischzeit nach Zugabe der Calciumchlorid-
35 lösung auf 2 Minuten erhöht wurde. Es wurde eine Filtrations-
zeit von 30 Sekunden erhalten. Der resultierende feuchte
Filterkuchen, wie nach einer Filtrationszeit von 350 Se-
kunden erhalten, enthielt 30,9 % Feststoffe und besaß

21.25.

- 1 einen Chloridgehalt von 3,40 %. Dies stellt eine wesentliche Verbesserung gegenüber den in Abwesenheit von Dicarbonsäuren erhaltenen Ergebnissen, d.h. eine Filtrationszeit von 275 Sekunden und 18,7 % Feststoffe sowie 6,85 % Chlorid im Filterkuchen nach 350 Sekunden, dar.

Beispiele 16 bis 21

- 10 Eine Reihe von Versuchen wurde gemäß dem Vorgehen des Beispiels 13 ausgeführt, mit der Ausnahme, daß die handelsübliche Stearinsäure 1,5 % der Dicarbonsäure enthielt. Die für die verschiedenen Umsetzungen erhaltenen Ergebnisse waren wie folgt:

15

<u>Beispiel</u>	<u>Dicarbonsäure</u>	<u>Filtrationszeit (Sekunden)</u>
20 16	Maleinsäure	35
17	Isophthalsäure	40
18	Cyclohexandicarbonsäure	50
19	Malonsäure	27
20	Adipinsäure	28
25 21	Azelainsäure	35

- Sämtliche der bei den obigen Versuchen erhaltenen Filtrationszeiten sind bedeutend kürzer als die Filtrationszeit (1000 Sekunden) die erhalten wurde, wenn die handelsübliche Stearinsäure keine Dicarbonsäure enthielt.

30

Beispiel 22

- 35 Um die Möglichkeit zu demonstrieren, verbesserte Ergebnisse unter Verwendung von Polycarbonsäuren zu erhalten, wurde Beispiel 13 wiederholt, mit der Ausnahme, daß 5 % Zitronensäure der handelsüblichen Stearinsäure zugesetzt wurden.

3403621
22-26

1 Es wurde eine Filtrationszeit von 30 Sekunden erhalten.

Beispiele 23 bis 31

5 Gemäß dem allgemeinen Vorgehen des Beispiels 13 wurde
eine Reihe von Versuchen ausgeführt zur Herstellung der
Calciumseifen verschiedener Fettsäuren und Fettsäure-
mischungen und Verwendung verschiedener Dicarbonsäuren
10 und Polycarbonsäuren. Für jede Umsetzung wurden 66,67 g
der Fettsäure/Di- oder Polycarbonsäure-Mischung einge-
setzt. Die Mischzeit nach Zugabe der Calciumchloridlösung
betrug für alle Umsetzungen 1 Minute. Einzelheiten der
verschiedenen Versuche, einschließlich der verwendeten
15 Fettsäure und Di- oder Polycarbonsäure, und die erhaltenen
Ergebnisse sind in Tabelle 1 gezeigt.

Die für sämtliche Versuche in der Tabelle gezeigten
Filtrationsgeschwindigkeiten waren deutlich verbessert,
20 verglichen mit identischen Versuchen, die in Abwesenheit
der Di- oder Polycarbonsäure ausgeführt wurden. Beispiels-
weise betrug die durch Verwendung von EMERSOL® 221-Olein-
säure, die keine Adipinsäure enthielt, erhaltene Filtrations-
geschwindigkeit über 2000 Sekunden. In ähnlicher Weise
25 betrug die Filtrationsgeschwindigkeit für die in Abwesen-
heit von Phthalsäureanhydrid erhaltene Calciumseife von
Talgfettsäuren 450 Sekunden.

Beispiel 32

30

Um die Vielseitigkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens
und die Möglichkeit der Herstellung von Seifen anderer
Metalle zu zeigen, wurde die Aluminiumseife von
EMERSOL® 132 USP Lily-Stearinsäure hergestellt. Für diese
35 Umsetzung wurden 66,67 g der Stearinsäure, enthaltend 10 %
Azelaensäure, zu 1500 g destilliertem Wasser gegeben und
bei 70°C unter Rühren mit einem dreiblättrigen Schaufel-
rührer bei 400 bis 450 U/min. erwärmt. Danach wurde ein

1 molarer Überschuß von 3 % an Natriumhydroxid, gelöst in
50 g destilliertem Wasser, zugesetzt, während die Tem-
peratur und das Rühren aufrechterhalten wurden. Nachdem
die Mischung klar wurde, wurde eine Lösung von Aluminium-
5 sulfat ($51,36 \text{ g Al}_2(\text{SO}_4)_3$ in 150 g destilliertem Wasser;
10 % molarer Überschuß $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) an der Seite des Be-
hälters über einen Zeitraum von 30 Sekunden eingegossen.
Die Mischung wurde genau 1 Minute unter Aufrechterhalten
der Temperatur von 70°C gerührt und dann filtriert. Die
10 Aluminiumseife wurde innerhalb 35 Sekunden vollständig
filtriert. Eine in gleicher Weise hergestellte Aluminium-
seife, jedoch unter Weglassen der Azelainsäure, erforderte
650 Sekunden für die Filtration.

15 Beispiel 33

Die Magnesiumseife einer handelsüblichen hydrierten
Stearinsäure wurde in herkömmlicher Weise hergestellt.
20 Zu dem Stearinsäureprodukt, das sich aus einer Mischung
aus C_{14-18} -gesättigten Säuren (4 % C_{14} , 0,5 % C_{15} ,
29 % C_{16} , 1,5 % C_{17} und 65 % C_{18}) zusammensetzte, wurden
2 % Azelainsäure gegeben. Die Mischung (66,67 g) wurde
dann in 1500 g destilliertem Wasser unter Erwärmen bei
25 70°C und Rühren (400 bis 450 U/min.) dispergiert. Die
wasserlösliche Natriumseife wurde durch Zugabe einer durch
Auflösen von 10,61 g Natriumhydroxid in 50 g destilliertem
Wasser (3% Überschuß NaOH) erhaltenen Lösung hergestellt.
Um die unlösliche Metallseife auszufällen, wurde eine
30 Lösung aus 28,9 g Magnesiumchlorid in 150 g destilliertem
Wasser (10 % Überschuß $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) zugegeben und die
Mischung vor dem Filtrieren 1 Minute gerührt. Die Fil-
trationszeit für die nach dem obigen Vorgehen erhaltene
Magnesiumseife betrug 30 Sekunden. Wurde die Mag-
35 nesiumseife in gleicher Weise hergestellt, jedoch unter
Weglassen der Azelainsäure, war eine Filtrationszeit von
130 Sekunden erforderlich.

000004 3403621
24-18.

1 Beispiel 34

Beispiel 33 wurde wiederholt unter Verwendung stöchio-
5 metrischer Mengen der Natriumhydroxid- und Zinkchlorid-
lösung. Alle anderen Bedingungen waren die gleichen.
Die Zinkseife der Stearinsäure, enthaltend 2 % Azelainsäure,
wurde in 30 Sekunden filtriert. Wurde die Azelainsäure
aus der Umsetzung weggelassen, erforderte die resultierende
10 Zinkseife über 2000 Sekunden für die Filtration.

15

20

25

30

35



25 29.

Beisp. Nr.	Fettsäure	D1-Polycarbonsäure (Gew.-%)	Temperatur der Umsetzung (°C)	Filtrationszeit (Sekunden)
23	0,5% Pentadecansäure 91% Palmitinsäure 4,5% Margarinsäure 4% Stearinsäure	Oxalsäure (0,5)	70	275
24	99% Caprylsäure 1% Caprinsäure	Zitronensäure (1,5)	70	65
25	99% Caprylsäure 1% Caprinsäure	Adipinsäure (2)	70	55
26	EMERSOL® 221 - Oleinsäure	Adipinsäure (2)	50	25
27	12-Hydroxystearinsäure	Azelainsäure (5)	70	25
28	71% Laurinsäure 28% Myristinsäure 1% Palmitinsäure	Trimellitsäure- anhydrid (1)	60	50

Tabelle 1

 3403621

26.30.

35	30	25	20	15	10	5	1
Beisp. Nr.	Fettsäure	Di-Polycarbonsäure (Gew.-%)	Temperatur der Umsetzung (°C)	Filtrationszeit (Sekunden)			
29	Talgfettsäuren	Phthalsäureanhydrid (1)	70	140			
30	5 % Valerinsäure 26% Capronsäure 33% Önanthsäure 9 % Caprylsäure 27% Pelargonsäure	Polyacrylsäure (3)	60	50			
31	Erucasäure	Butantetracarbonsäure (0,5)	85	35			

Fortsetzung von Tabelle 1